

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**  
①1 **DE 37 25 576 A 1**

②1 Aktenzeichen: P 37 25 576.2  
②2 Anmeldetag: 1. 8. 87  
④3 Offenlegungstag: 9. 2. 89

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C 08 L 67/02**

C 08 L 51/08  
C 08 L 69/00  
// (C 08 J 3/20,  
C 08 L 67:02,  
51:08) C 08 G 63/18,  
63/64, C 08 F 283/12

DE 37 25 576 A 1

⑦1 Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:  
Wittmann, Dieter, Dipl.-Chem. Dr.; Kreß,  
Hans-Jürgen, Dipl.-Chem. Dr.; Bottenbruch, Ludwig,  
Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE; Leitz, Edgar,  
Dipl.-Chem. Dr., 4047 Dormagen, DE; Peters, Horst,  
Dipl.-Chem. Dr.; Ott, Karl-Heinz, Dipl.-Chem. Dr.,  
5090 Leverkusen, DE

⑤4 Formmassen aus aromatischem Polyester und gepfropftem Silikonkautschuk

Formmassen aus voll-aromatischem Polyester und gepfropftem Silikonkautschuk definierter Zusammensetzung lassen sich zu Formkörpern mit ausgezeichneter Tieftemperaturzähigkeit und gleichmäßiger Oberfläche verarbeiten.

DE 37 25 576 A 1

## Patentansprüche

## 1. Thermoplastische Formmassen auf Basis von

- 5 A. 5 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Summe A + B, voll-aromatischem Polyester und  
 B. 1 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Summe A + B, Pflropfpolymerisat aus  
 B.1 5 bis 90 Gewichtsteilen einer Mischung aus  
 B.1.1 50 bis 95 Gewichtsteilen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol Halogen- oder Methyl-kernsubstituierte Styrole,  
 Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und  
 B.1.2 5 bis 50 Gewichtsteilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid,  
 10 C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl- bzw. Phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf  
 B.2 10 bis 95 Gewichtsteile Siliconkautschuk mit einem mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 0,09 bis  
 1  $\mu$ m und einem Gelgehalt von mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf B.2, erhältlich aus  
 a) Dihalogendiorganosilan,  
 b) 0 bis 10 Mol.-%, bezogen auf a), Trihalogenorganosilan,  
 15 c) 0 bis 3 Mol.-%, bezogen auf a), Tetrahalogenosilan und  
 d) 0 bis 0,5 Mol.-%, bezogen auf a), Halogentriorganosilan,  
 wobei die Organylreste der Verbindungen a), b) und d)  
 $\alpha$ ) C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl oder Cyclohexyl,  
 $\beta$ ) C<sub>6</sub>–C<sub>12</sub>-Aryl,  
 20  $\gamma$ ) C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkenyl,  
 $\delta$ ) Mercapto-C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-alkyl  
 bedeuten können mit der Maßgabe, daß die Summe ( $\gamma$  +  $\delta$ ) 2 bis 10 Mol.-%, bezogen auf alle  
 Organylreste der Verbindungen a), b) und d), und das Molverhältnis  $\gamma$  :  $\delta$  (3 : 1) bis (1 : 3) betragen.  
 2. Formmassen nach Anspruch 1 auf der Basis von 40 bis 98 Gew.-% Komponente A und 2 bis 60 Gew.-%  
 25 Komponente B.  
 3. Formmassen nach Anspruch 1 auf der Basis von 60 bis 97 Gew.-% Komponente A und 3 bis 40 Gew.-%  
 Komponente B.  
 4. Formmassen nach Ansprüchen 1–3, worin das Pflropfpolymerisat B aus 30 bis 80 Gewichtsteilen Pflropf-  
 monomeren B.1 und 20 bis 70 Gewichtsteilen Siliconkautschuk B.2 hergestellt ist.  
 30 5. Formmassen nach Ansprüchen 1–4, worin der Teilchendurchmesser  $d_{50}$  des Siliconkautschuks B.2 0,09  
 bis 0,4  $\mu$ m beträgt.  
 6. Formmassen nach Ansprüchen 1–5, worin der Gelgehalt des Siliconkautschuks B.2 mehr als 70 Gew.-%  
 beträgt.  
 7. Formmassen nach Ansprüchen 1–5, worin der Gelgehalt des Siliconkautschuks B.2 73 bis 98 Gew.-%  
 35 beträgt.  
 8. Formmassen nach Ansprüchen 1–7, worin mindestens 80 Mol.-% der Organylreste der Komponenten a),  
 b) und d) Methylgruppen sind, die Reste  $\gamma$  Vinyl- und/oder Allylgruppen und die Reste  $\delta$  Mercaptopropylre-  
 ste sind.  
 9. Verfahren zur Herstellung der Formmassen nach Ansprüchen 1–8 durch Mischen der Komponenten bei  
 40 erhöhter Temperatur.  
 10. Verwendung der Formmassen nach Ansprüchen 1–8 zur Herstellung von Formkörpern.

## Beschreibung

- 45 Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen auf Basis von voll-aromatischem Polyester und ge-  
 pflropftem Siliconkautschuk, ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Mischen der Komponenten bei erhöhter  
 Temperatur und ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, vornehmlich durch Spritzguß.  
 "Voll-aromatische Polyester" im Sinne der Erfindung umfassen auch voll-aromatische Polyestercarbonate.  
 Man hat bereits Formmassen auf Basis voll-aromatischer Polyester vorgeschlagen, die zur Verbesserung der  
 50 Schlagzähigkeit verschiedene Zusätze, vorzugsweise Polyolefine, Dien- und Acrylatkautschuke oder Styrolpoly-  
 merisate enthalten (EP-A 01 19 311). Während Dienkautschuke aufgrund ihrer bekannten Empfindlichkeit gegen  
 thermischen und oxidativen Angriff für einige Verwendungen solcher Formmassen unbrauchbar sind, verleihen  
 Polyolefine, Acrylatkautschuke und Styrolpolymerisate den Formmassen nicht die gewünschte befriedigende  
 Schlagzähigkeit, insbesondere bei tiefen Temperaturen.  
 55 Siliconkautschuke zeichnen sich bekanntlich durch hohe Schlagzähigkeit auch bei Kälte aus (DE-OS  
 25 39 572). Die Erfahrung zeigt jedoch, daß Mischungen aus voll-aromatischem Polyester und üblichem Silicon-  
 kautschuk Formkörper mit ungleichmäßiger Oberfläche ergeben.  
 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich Mischungen aus voll-aromatischem Polyester und Sili-  
 conkautschuk zu Formkörpern mit guter Tieftemperaturzähigkeit und verbesserter Oberflächenqualität verar-  
 60 beiten lassen, wenn man spezielle gepflropfte Siliconkautschuke verwendet.  
 Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen auf Basis von

- A. 50 bis 99, vorzugsweise 40 bis 98, insbesondere 60 bis 97, Gew.-%, bezogen auf die Summe A + B,  
 voll-aromatischem Polyester und  
 65 B. 1 bis 95, vorzugsweise 2 bis 60, insbesondere 3 bis 40, Gew.-%, bezogen auf die Summe A + B,  
 Pflropfpolymerisat aus  
 B.1 5 bis 90, vorzugsweise 30 bis 80, Gewichtsteilen einer Mischung aus  
 B.1.1 50 bis 95 Gewichtsteilen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Halogen- oder Methyl-kernsubstituierte Styrole,

Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und B.1.2 5 bis 50 Gewichtsteilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl- bzw. Phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf B.2 10 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70, Gewichtsteile Silikonkautschuk mit einem mittleren Teilchendurchmesser d<sub>50</sub> von 0,09 bis 1, vorzugsweise 0,09 bis 0,4, µm und einem Gelgehalt von mehr als 50, vorzugsweise mehr als 70, insbesondere 73 bis 98, Gew.-%, bezogen auf B.2, erhältlich aus

- a) Dihalogenendiorganosilan,  
b) 0 bis 10 Mol-%, bezogen auf a), Trihalogenorganosilan,  
c) 0 bis 3 Mol-%, bezogen auf a), Tetrahalogensilan und  
d) 0 bis 0,5 Mol-%, bezogen auf a), Halogentriorganosilan, wobei die Organylreste der Verbindungen 10  
a), b) und d)  
α) C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl oder Cyclohexyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl,  
β) C<sub>6</sub>–C<sub>12</sub>-Aryl, vorzugsweise Phenyl,  
γ) C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkenyl, vorzugsweise Vinyl, Allyl,  
δ) Mercapto-C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-alkyl, vorzugsweise Mercaptopropyl, 15

bedeuten können mit der Maßgabe, daß die Summe ( $\gamma + \delta$ ) 2 bis 10 Mol-%, bezogen auf alle Organylreste der Verbindungen a), b) und d), und das Molverhältnis  $\gamma : \delta$  (3 : 1) bis (1 : 3), vorzugsweise (2 : 1) bis (1 : 2), betragen.

**Voll-aromatische Polyester A** im Sinne der Erfindung sind aromatische Polyester und aromatische Polyester-carbonate, die überwiegend bis ausschließlich aus aromatischen C<sub>8</sub>—C<sub>14</sub>-Dicarbonsäuren, C<sub>6</sub>—C<sub>30</sub>-Diphenolen und gegebenenfalls Kohlensäurederivaten, z. B. Phosgen, aufgebaut sind.

Bevorzugte aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise: Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenyl-ether-4,4'-dicarbonsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

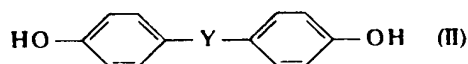
Besonders bevorzugt sind Iso- und Terphthalsäure. Bevorzugtes Kohlensäurederivat ist Phosgen.

Bevorzugte Diphenole für die Herstellung der voll-aromatischen Polyester A sind Verbindungen der Formel:

$$\text{HO}-Z-\text{OH} \quad (I)$$

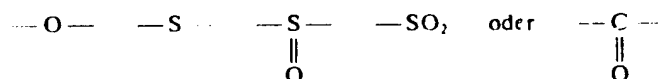
worin Z einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6–30 C-Atomen bedeutet, wobei Z 30  
derart gebaut ist, daß die beiden OH-Gruppen direkt an je ein C-Atom eines aromatischen Systems gebunden  
sind.

Besonders bevorzugte Diphenole sind Verbindungen der Formel II



in der

**Y** eine Einfachbindung, einen Alkylen- oder Alkylidenrest mit 1–7 C-Atomen, einen Cycloalkylen- oder Cycloalkylidenrest mit 5–12 C-Atomen,



bedeutet, sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Derivate, z. B.

## Hydrochinon,

## Resorcin,

Dihydroxydiphenyle,

**Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,**

Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane.

**Bis-(hydroxyphenyl)-ether.**

**Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,**

**Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,**

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und

**$\alpha,\alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-dissopropylbenzole,**

sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Derivate.

Die wichtigsten Diphenole sind: Bisphenol A, Tetramethylbisphenol A, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-isobutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sowie deren di- und tetrahalogenierte Derivate. Besonders bevorzugt ist Bisphenol A. Es können auch beliebige Mischungen der genannten Diphenole verwendet werden.

Mögliche Verzweigungsmittel sind in den DE-OS 29 40 024 und 30 07 934 genannt.

Als Kettenabbrécher für die voll-aromatischen Polyester A werden vorzugsweise Phenol, Alkylphenole mit

C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, halogenierte Phenole, Hydroxydiphenyl Naphthole, Chlorkohlensäureester aus solchen phenolischen Verbindungen und Chloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>-Alkylgruppen und Halogenatome substituiert sein können, in Mengen von 0,1 bis 10 Mol-% (im Falle von Phenolen bezogen auf Diphenole, im Falle von Säurechloriden bezogen auf Säuredichloride) verwendet.

5 Weiterhin kommen die Chloride von aliphatischen Monocarbonsäuren mit bis zu 22 C-Atomen in Betracht.

Im Aufbau der voll-aromatischen Polyester A können auch bis jeweils 30 Mol-% der Dicarbonsäuren und Dihydroxyverbindungen aliphatische Baugruppen, z. B. Adipinsäure, Butandiol-1,4, beteiligt sein.

10 Weiterhin können die voll-aromatischen Polyester A teilweise aus aromatischer Hydroxycarbonsäure, z. B. p-Hydroxy-benzoesäure aufgebaut sein. Der Anteil solcher Hydroxycarbonsäuren kann bis zu 100 Mol-% (bezogen auf Bisphenol) betragen.

Falls Iso- und Terphthalsäure gemeinsam am Aufbau der voll-aromatischen Polyester A beteiligt sind, kann deren Verhältnis 1 : 20 bis 20 : 1 betragen.

15 Die voll-aromatischen Polyestercarbonate können vorzugsweise bis zu 99 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, Carbonatgruppen, bezogen auf die Summe von Ester- und Carbonatgruppen, enthalten.

Sowohl der Ester- als auch der Carbonanteil der voll-aromatischen Polyestercarbonate A kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Ein gewünschter Carbonatgruppengehalt kann auch durch Mischen von voll-aromatischem Polyester mit aromatischem Polycarbonat eingestellt werden.

20 Die Herstellung der voll-aromatischen Polyester A ist bekannt und z. B. in den DE-OS 14 95 526, 22 32 877, 27 03 376, 30 00 610, 27 14 544, 29 40 024, 30 07 934 beschrieben. Besonders bevorzugt ist das Phasengrenzflächenverfahren.

Die relative Lösungsviskosität ( $\eta_{rel}$ ) der voll-aromatischen Polyester A liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polyester A in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung bei 25°C).

25 Bevorzugte Siliconkautschuke B2 sind solche, deren Organylreste zu mindestens 80 Mol-% aus Methylgruppen bestehen.

Als Endgruppe fungiert im allgemeinen eine Diorganylhdroxy-siloxy-Einheit, vorzugsweise eine Dimethylhydroxylsiloxy-Einheit.

30 Für die Herstellung der Siliconkautschuke B2 bevorzugte Silane a) bis d) enthalten als Halogensubstituenten vorzugsweise Chlor.

"Erhältlich" im Sinne der Erfindung bedeutet, daß der Siliconkautschuk B2 nicht unbedingt aus den Halogenverbindungen a) bis d) hergestellt werden muß. Die Definition umfaßt vielmehr auch Siliconkautschuke B2 gleicher Struktur, die aus Silanen mit anderen hydrolysierbaren Gruppen, wie z. B. C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen, hergestellt worden sind.

35 Die Siliconkautschuke B2 sind teilchenförmig.

Der mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugen-Messungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid. Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782–796) bestimmt werden.

Der Gelgehalt wird bei 25°C in Aceton bestimmt; vgl. DE-PS 24 21 288, Sp. 7, Z. 17–37.

40 Bei der Herstellung der Pfpfropolymerisate B durch Pfpfropcopolymerisation bilden sich im allgemeinen neben dem eigentlichen Pfpfropcopolymerisat in bestimmtem Ausmaß auch freie Polymerisate bzw. Copolymerisate der die Pfpfrohülle bildenden Pfpfropmonomeren.

Pfpfropolymerisate B im Sinne der Erfindung sind deshalb durch Polymerisation der Pfpfropmonomeren B.1 in Gegenwart des Siliconkautschuks B.2 erhaltene Produkte, genau genommen also im allgemeinen ein Gemisch aus Pfpfropcopolymerisat und freiem (Co-) Polymerisat der Pfpfropmonomeren B.1.

45 Die erfindungsgemäßen Formmassen weisen optimale Eigenschaften auf, wenn die Menge an freiem (Co-) polymerisat 50, vorzugsweise 30, insbesondere 20 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, nicht übersteigt.

Die Pfpfropolymerisate B können durch radikalische Pfpfropolymerisation, beispielsweise analog DE-PS 24 21 288, hergestellt werden, z. B. nach folgendem Verfahren:

50 Zunächst wird in einer ersten Stufe durch Emulsionspolymerisation eines Siliconoligomeren der Siliconkautschuk B.2 hergestellt.

Die Herstellung einer Emulsion eines langkettigen OH-terminierten Siliconöls durch Emulsionspolymerisation ist dem Fachmann im Prinzip geläufig. Beispielhaft wird hierzu auf die US-PS 28 91 910 sowie auf die GB-PS 10 24 24 verwiesen. Besonders bevorzugt ist das in der britischen Patentschrift offenbarte Verfahren, eine Alkylbenzolsulfonsäure einzusetzen, da hier Emulgator und Polymerisationskatalysator in einem vorliegen. Nach erfolgter Polymerisation wird die Säure neutralisiert.

60 Dementsprechend kann die Emulgatorkonzentration gering gehalten werden, und man hat nach Fertigstellung der Emulsion wenig störende Fremdmoleküle aus dem Katalysator in dem fertigen Produkt. Anstelle der genannten Alkylbenzolsulfonsäuren können aber auch n-Alkylsulfonsäuren eingesetzt werden. Es ist weiterhin möglich, neben der katalytisch wirksamen Sulfonsäure auch zusätzlich Co-Emulgatoren einzusetzen.

Derartige Co-Emulgatoren können nichtionischer sowie anionischer Natur sein. Als anionische Co-Emulgatoren kommen insbesondere Salze der obengenannten, n-Alkyl- oder Alkylbenzolsulfonsäuren in Frage. Nichtionogene Co-Emulgatoren sind Polyoxyethylenderivate von Fettalkohole und Fettsäuren. Beispiele für derartige Emulgiermittel sind POE (3)-Laurylalkohol, POE (20)-Oleylalkohol, POE (7)-Nonylphenol oder POE (10)-Stearat (die Schreibweise POE (X)-Laurylalkohol bedeutet, daß an ein Molekül Laurylalkohol X Einheiten Ethylenoxid addiert worden sind, wobei die Zahl X einen Mittelwert darstellt).

Im allgemeinen sind Siliconöle, die durch Emulsionspolymerisation in Anwesenheit von nicht-ionogenen C-Emulgatoren entstanden sind, von niedrigerem Molekulargewicht als solche, bei denen kein Co-Emulgator

verwendet wurde. Eine Steuerung des Molekulargewichts des bei der Emulsionspolymerisation entstehenden OH-terminierten Siliconöls erfolgt, z. B. über die Temperatur bei der Gleichgewichtsbildung zwischen Siloxan, Wasser und dem durch Ringöffnung des Siloxans zunächst gebildeten Silanols (bezüglich Einzelheiten zum Zusammenhang zwischen Temperatur und Molekulargewicht wird auf die Arbeit von D. R. Weyenberg et al., J. Polym. Sci., Part C, 27, S. 28—34 (1969) verwiesen).

Gruppen  $\gamma$  und  $\delta$  können in das Siliconpolymer durch Arbeiten in Anwesenheit geeigneter Siloxanoligomerer eingefügt werden. Geeignete Ausgangsoligomere sind z. B. Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan oder  $\gamma$ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan oder dessen Hydrolysat.

Diese funktionellen Oligomeren werden dem Hauptoligomer, z. B. Octamethylcyclotetrasiloxan, in den gewünschten Mengen beigelegt.

Analog kann auch der Einbau längerkettiger Alkylreste, wie z. B. Ethyl, Propyl oder dgl. bzw. der Einbau von Phenylgruppen erreicht werden.

Eine ausreichende Vernetzung des Siliconkautschuks kann schon erreicht werden, wenn die Reste  $\gamma$  und  $\delta$  bei der Emulsionspolymerisation miteinander reagieren, so daß die Zugabe eines externen Vernetzers entbehrlich sein kann. Jedoch kann ein Vernetzung bewirkendes Silan zugefügt werden, um den Vernetzungsgrad des Siliconkautschuks zu erhöhen.

Verzweigungen oder Vernetzungen können durch Zugabe von z. B. Tetraethoxysilan oder eines Silans der allgemeinen Formel  $\text{Organyl-SiX}_3$ , wobei X eine hydrolysierbare Gruppe, insbesondere den Alkoxyrest, darstellt, erzielt werden. Insbesondere bevorzugt sind neben Tetraethoxysilan Methyltrimethoxysilan oder Phenyltrimethoxysilan.

Zur Herstellung des Pfpfpcopolymerisates B. können die Pfpfmonomeren B.1.1 und B.1.2 in Anwesenheit des Siliconkautschuks radikalisch pfpfcpolymerisiert werden insbesondere bei 40 bis 90°C. Die Pfpfcpolymerisation kann in Suspension, Dispersion oder Emulsion durchgeführt werden. Bevorzugt ist die kontinuierliche oder diskontinuierliche Emulsionspfpfcpolymerisation. Diese Pfpfcpolymerisation wird unter Einsatz von Radikalinitiatoren durchgeführt (aus der Gruppe der Peroxide, Azoverbindungen, Hydroperoxide, Persulfate, Perphosphate) sowie auch gegebenenfalls unter Einsatz von anionischen Emulgatoren, z. B. Carboxoniumsalzen, Sulfonsäuresalzen oder organischen Sulfaten. Dabei bilden sich Pfpfcpolymerisate mit hohen Pfpfpausbeuten, d. h. ein großer Anteil des Polymerisats der Monomeren B.1 wird an den Siliconkautschuk B.2 chemisch gebunden. Dieser besondere Siliconkautschuk B.2 macht besondere Maßnahmen (die eine hohe Pfpfpaufung ermöglichen) überflüssig.

Die so hergestellten Pfpfcpolymerisate B können nach bekannten Verfahren aufgearbeitet werden, z. B. durch Koagulation der Latices mit Elektrolyten (Salzen, Säuren oder Gemischen davon) und anschließende Reinigung und Trocknung.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können weitere, für aromatische Polyester sowie Pfpfcpolymerisate bekannte Zusätze, wie Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel und Antistatika, in den üblichen Mengen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können hergestellt werden, indem man die Bestandteile i), bekannter Weise vermischt und bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise bei 250 bis 350°C, in üblichen Vorrichtungen, wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken, schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert. Die einzelnen Komponenten können nacheinander oder gleichzeitig gemischt werden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung der beschriebenen Formmassen durch Mischen der Komponenten bei erhöhter Temperatur.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art z. B. durch Spritzgießen verwendet werden. Beispiele für Formkörper sind: Gehäuseteile (z. B. für Haushaltgeräte, wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer), Abdeckplatten für das Baugewerbe, Automobilteile. Sie werden außerdem für elektrische Geräte, z. B. für Steckerleisten, eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Formkörper können auch durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien hergestellt werden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung der beschriebenen Formmasse.1 zur Herstellung von Formkörpern.

#### Beispiele

Angegebene Teile bedeuten Gewichtsteile.

#### A. Voll-aromatisches Polyestercarbonat

Polyestercarbonat mit einem Esteranteil von 50 Mol-% auf Basis von Bisphenol-A, Iso- und Terephthalsäure (1 : 1) mit 3 Mol-%, bezogen auf Bisphenol-A-Einheiten, p-Isooctylphenyl-Endgruppen, mit einer relativen Viskosität  $\eta_{rel}$  von 1.30 (gemessen an einer Lösung von 0.5 g Polyestercarbonat in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 25°C).

#### Pfpfcpolymerisat

##### 1. Herstellung der Siliconkautschuk-Emulsion (B.2)

38.4 Teile Octamethylcyclotetrasiloxan, 1.2 Teile Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan und 1 Teil  $\gamma$ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan werden miteinander verrührt. 0.5 Teile Dodecylbenzolsulfonsäure werden zugefügt, anschließend 58.4 Teile Wasser innerhalb 1 Stunde zugegeben. Dabei wird intensiv gerührt. Die Voremulsion wird mit Hilfe einer Hochdruckemulgiermaschine 2mal bei 200 bar homogenisiert. Man gibt

# OS 37 25 576

weitere 0,5 Teile Dodecylbenzolsulfonsäure hinzu. Die Emulsion wird 2 Stunden bei 85°C und anschließend 36 Stunden bei 20°C gerührt. Neutralisiert wird mit Hilfe von 5 n-NaOH. Es resultiert eine stabile Emulsion mit einem Feststoffgehalt von ca. 36 Gew.-%. Das Polymer besitzt einen Gelgehalt von 82 Gew.-%, gemessen in Toluol; die mittlere Teilchengröße beträgt 300 nm.

## 2. Herstellung der Pfropfpolymerisate B

In einem Reaktor werden vorgelegt:

- 2107 Teile Latex B.2 und
- 1073 Teile Wasser

Nach Initiierung mittels einer Lösung von 7,5 Teilen Kaliumperoxydisulfat in 195 Teilen Wasser bei 65°C werden folgende Lösungen in den Reaktor innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig eingespeist:

- Lösung 1:
- 540 Teile Syrol und
- 210 Teile Acrylnitril;
- Lösung 2:
- 375 Teile Wasser und
- 15 Teile Natriumsalz von C<sub>14</sub>—C<sub>18</sub>-Alkylsulfonsäuren.

Anschließend wird innerhalb von 6 Stunden bei 65°C auspolymerisiert. Es resultiert ein Latex mit einem Feststoffgehalt von ca. 33 Gew.-%.

- Nach Koagulation mit einer wäßrigen Magnesiumchlorid/Essigsäure-Lösung, Filtration und Trocknung im Vakuum wird das Pfropfpolymerisat in Form eines weißen Pulvers erhalten.

## Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

- Die Komponenten A. und B. wurden auf einem kontinuierlich arbeitenden Doppelwellenextruder aufgeschmolzen und homogenisiert (Massetemperatur 295°C). Der Schmelzstrang wurde vor dem Austritt aus der Düse entgast, granuliert und getrocknet.

- Von den Formmassen wurden auf einer Spritzgußmaschine Stäbe der Abmessung 2,5 × 0,5 × 0,125 Zoll hergestellt, an denen die Kerbschlagzähigkeit (nach Methode Izod) gemäß ASTM-D-256 bei Raumtemperatur, -20°C, -40°C und -50°C gemessen wurde.

- Daraus wurde der Zäh-Spröd-Übergang bestimmt, d. h. jener Temperaturbereich, in dem die ersten Sprödbrüche auftreten.

- Wie nachfolgende Tabelle zeigt, wurden Formkörper erhalten, die eine ausgezeichnete Tieftemperaturzähigkeit besitzen. Sämtliche Probekörper besaßen vollkommen gleichmäßige Oberflächen.

## Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

Beispiel	Komponenten A [Gew.-%]	Pfropfpolymerisat B [Gew.-%]	Zäh-Spröd-Übergang (°C)
1	90	10	-20/-30
2	85	15	-40/-50